

На правах рукописи

Баранова Наталья Викторовна

Сорбция ионов переходных металлов на хелатных сорбентах с функциональными группами иминодипропионовой кислоты

02.00.04-физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в Институте естественных наук на кафедре аналитической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель

кандидат химических наук, доцент
Неудачина Людмила Константиновна

Официальные оппоненты:

Сафронов Александр Петрович,
доктор физико-математических наук,
профессор, ФГАОУ ВПО «Уральский
федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ель-
цина», профессор кафедры высоко-
молекулярных соединений

Денисова Татьяна Александровна,
доктор химических наук, старший
научный сотрудник, ФГБУН Инсти-
тут химии твердого тела УрО РАН,
ученый секретарь института

Ведущая организация

ФГБОУ ВПО «Пермский государ-
ственный национальный исследова-
тельский университет», г. Пермь

Защита состоится 21 ноября 2013 года в 14-00 часов
на заседании диссертационного совета Д 212.285.23
на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, Екатеринбург,
пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский
федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Автореферат разослан «___» _____ 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Неудачина Л.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Полимерные хелатные сорбенты находят широкое применение в промышленности для вторичной переработки сырья с целью полного извлечения драгоценных и цветных металлов, в экологии - для очистки природных и сточных вод от ионов тяжелых металлов, а также в аналитической химии для разделения и концентрирования при определении микрокомпонентов в различных объектах. Для группового выделения ионов переходных металлов используются сорбенты, содержащие иминодиацетатные функциональные группы, например, Chelex 100, Dowex A-1, АНКБ-35 и т. п., которые характеризуются достаточно широкой областью рН сорбции, высокой емкостью и хорошими кинетическими свойствами. Однако выделить с их помощью индивидуальные ионы переходных металлов, например, ионы меди(II), очень сложно. В связи с этим не угасает интерес к поиску новых сорбентов, отличающихся высокой селективностью к тем или иным элементам. Поскольку свойства хелатообразующих сорбентов определяются в основном природой функциональных групп, перспективным является формирование в полимерной матрице фрагментов *N,N*-ди(2-карбоксиэтил)анилинов, обладающих высокой селективностью к ионам меди(II). Избирательность этих реагентов к ионам меди(II) оказалась настолько высока, что при фотометрической регистрации сигнала определению меди не мешают 1000-кратные избытки ионов никеля(II), а при флуориметрической – 500 кратные, что позволило разработать методики определения ионов меди(II) в различных сложных по химическому составу объектах [1]. Логическим продолжением этих работ явился синтез сорбентов, в которых на матрицах различной природы (органической и неорганической) были закреплены функциональные группы иминодипропионовой кислоты. В качестве основного ожидаемого свойства сорбентов нами подразумевалась селективность выделения ионов меди(II). Новые полимерные хелатные сорбенты на основе полимерных синтетических матриц (полистирол и его сополимеры, полиаллиламин) с функциональными группами иминодипропионовой кислоты были впервые синтезированы в Институте органического синтеза Уральского отделения РАН. Изучение основных физико-химических свойств полученных соединений таких, как кислотно-основные, кинетические, термическая устойчивость, равновесие ионного обмена, определяющих оптимальные условия извлечения ионов меди(II) или суммы ионов переходных металлов, не проводилось.

Работа выполнялась при финансовой поддержке МОН РФ (научная программа «Университеты России», грант УР.05.01.438) и Уральского НОЦ «Перспективные материалы» (грант CRDF REC-005, ЕК-005-Х1), при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» (ГК № П278 от 23 июля 2009 г.).

Цель работы. Целью данной диссертационной работы явилось изучение физико-химических закономерностей сорбционного извлечения ионов переходных

металлов полимерными органическими сорбентами с функциональными группами иминодипропионовой кислоты.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. проведение идентификации исследуемых сорбентов и определение их структурно-адсорбционных характеристик;
2. изучение кислотно-основных свойств и определение констант ионизации функциональных групп исследуемых сорбентов;
3. определение оптимальных условий сорбции ионов переходных металлов (меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II)) на исследуемых сорбентах;
4. получение изотерм сорбции меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) и проведение их анализа на соответствие известным теоретическим моделям;
5. определение кинетических характеристик сорбции ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) с целью выявления вклада диффузионной и химической составляющей в общий механизм взаимодействия сорбат - сорбент;
6. установление степени конкурентного влияния ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) при сорбции из сложных по составу растворов;
7. расчет условных констант устойчивости комплексов, образующихся между функциональными группами сорбентов и ионами переходных металлов;
8. установление принципиальной возможности использования исследуемых сорбентов для селективного извлечения ионов меди(II) из разбавленных растворов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- на основе комплекса методов (элементный анализ, ИК-спектроскопия, термogravиметрический анализ, электронная микроскопия, сорбция-десорбция паров азота) проведена аттестация и определены структурно-адсорбционные характеристики аминополистирола (сорбент **1**), N-(2-карбоксиэтил)аминополистирола (сорбент **2**), N-(2-карбоксиэтил)-аминометилполистирола (сорбент **3**) и N-(2-карбоксиэтил)полиаллиламина (сорбент **4**);

- впервые изучены кислотно-основные свойства новых полимерных хелатных сорбентов **1 – 4** с функциональными группами иминодипропионовой кислоты, рассчитаны их константы кислотно-основной диссоциации, выявлено влияние полимерной матрицы на кислотно-основные свойства сорбентов **1 - 4** в сопоставлении с низкомолекулярными структурными аналогами;

- впервые изучена сорбционная способность новых хелатообразующих сорбентов по отношению к индивидуальным растворам ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) в зависимости от pH раствора. Определен оптимальный интервал pH 5.5 – 8.0, отвечающий максимальной сорбции ионов переходных металлов. Рассчитаны коэффициенты распределения и селективности. Сорбент **3** в отличие от сорбента **2** способен извлекать только ионы меди(II);

- впервые получены изотермы сорбции ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) сорбентами **2 – 4**, проведена их математическая обработка на соответствие известным теоретическим моделям. Установлено, что сорбция ионов

переходных металлов на исследуемых сорбентах описывается наилучшим образом эмпирическими уравнениями Ленгмюра – Фрейндлиха, Редлиха – Петерсона и Тота, т. е. поверхность исследуемых сорбентов химически неоднородна и механизм сорбции - гибридный. Определены энергетические параметры сорбции ионов переходных металлов на сорбентах **2 – 4**;

- впервые определены условные константы устойчивости комплексов, образующихся при сорбции ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) с иминодипропионатными группами сорбентов;

- впервые систематически изучена кинетика сорбции ионов переходных металлов на сорбентах **2 - 4**. Установлена скоростьлимитирующая стадия сорбционного процесса. Показано, что сорбция идет в смешаннодиффузионном режиме. Оценено влияние химической реакции на время сорбции ионов переходных металлов исследуемыми сорбентами;

- впервые изучена конкурентная сорбция ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) при совместном присутствии в сорбционном растворе. Установлено существенное влияние ионов меди(II) на сорбцию остальных ионов на сорбенте **2**. Получены и сопоставлены ряды сродства ионов при сорбции из индивидуальных растворов и в конкурентных условиях.

Практическая значимость работы. Определены оптимальные условия селективного извлечения ионов меди(II) и группы ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) из водных растворов новыми хелатными сорбентами на основе синтетических полимерных матриц органической природы с функциональными группами иминодипропионовой кислоты.

Обнаруженное значимое конкурентное влияние ионов переходных металлов в условиях сорбции из смешанных растворов свидетельствует о необходимости его учета при разработке методик сорбционного концентрирования при анализе природных и промышленных объектов. Определенные из изотерм параметры сорбции ионов металлов могут служить справочным материалом. Результаты работы внедрены в учебный процесс кафедры аналитической химии ИЕН УрФУ в курсах «Методы разделения и концентрирования» и «Гетерогенные равновесия и поверхностные явления» по направлению 020100 – Химия.

Положения, выносимые на защиту.

1. данные об аттестации и структурно – абсорбционных характеристиках аминополистирола (сорбент **1**), N-(2-карбоксиэтил)аминополистирола (сорбент **2**), N-(2-карбоксиэтил)-аминометилполистирола (сорбент **3**) и N-(2-карбоксиэтил)полиаллиламина (сорбент **4**).

2. влияние строения полимерной матрицы на кислотно – основные свойства новых хелатных сорбентов.

3. данные об оптимальных условиях сорбции ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) из их индивидуальных растворов на исследуемых сорбентах: состав буферного раствора, pH максимальной сорбции, время контакта фаз.

4. количественные характеристики сорбционной способности новых хелатных сорбентов с функциональными группами ионов иминодипропионовой кислоты (коэффициенты распределения и селективности, обменная емкость).

5. описание изотерм сорбции ионов переходных металлов на основании их анализа по известным теоретическим моделям.

6. описание возможного механизма сорбции ионов переходных металлов исследуемыми сорбентами.

7. конкурентная сорбция ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) при их совместном присутствии в сорбционном растворе.

Апробация работы. II Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (г. Краснодар, 2005 г.), XVII и XVIII Уральской конференции по спектроскопии (г. Новоуральск, 2005, 2007 г.г.), III и IV Международной конференции «Экстракция органических соединений» (г. Воронеж, 2005, 2010 г.г.), VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2006» (г. Самара, 2006), International Congress on Analytical Science ICAS-2006 (Moscow, 2006), Международной конференции «Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии» (г. Екатеринбург, 2006 г.), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии с международным участием (Москва, 2007 г.), II и III Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России» (г. Краснодар, 2007, 2009 г.), VII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием «ЭМА-2008» (г. Уфа - Абзаково, 2008), II Международном форуме «Аналитика и аналитики» (г. Воронеж, 2008 г.), VIII Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока - 2008» (г. Томск, 2008 г.), XV и XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2009, 2010 г.г.), III Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (г. Владивосток, 2010 г.), Научно-практической конференции «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (г. Воронеж, 2010 г.), International Symposium «Modern problems of surface chemistry and physics» (Kyiv, 2010), Съезде аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности» (г. Москва, 2010 г.), II Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике» (г. Пермь, 2010 г.), Пятой международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» (г. Энгельс, 2010 г.), VIII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011» (г. Архангельск, 2011 г.), Первой всероссийской научной конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования» (г. Москва, 2011 г.), III Всероссийском симпозиуме с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (г. Краснодар, 2011 г.).

Публикации. Материалы диссертационной работы представлены в 32 публикациях, в том числе в 3 статьях в журналах, входящих в перечень рецензируемых

научных изданий, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов и 29 тезисах докладов и материалах всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 169 страницах, работа содержит 48 таблиц, 52 рисунка, 5 приложений, список литературы насчитывает 224 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, показана ее научная новизна и практическое значение, сформулированы цели и задачи работы.

В первой главе представлены литературные данные по основным физико-химическим и сорбционным характеристикам хелатных сорбентов на основе синтетических полимерных матриц с функциональными группами аминополикарбоновых кислот. Показано, что широкое практическое применение нашли сорбенты на основе сополимера стирола и дивинилбензола с функциональными группами иминодиуксусной кислоты, которые являются групповыми по отношению к ионам переходных металлов. Рассмотрены их кислотно-основные, комплексообразующие и кинетические свойства, методы расчета основных констант. Отмечено, что не существует систематических данных по кислотно-основным и кинетическим свойствам аминополикарбоксильных сорбентов. Рассмотрены методы определения лимитирующей стадии сорбции на различных аминополикарбоксильных сорбентах, а также методы изучения равновесия сорбции.

Во второй главе описаны основные объекты исследования, методики синтеза исследуемых сорбентов, экспериментальные методы исследования.

Сорбенты, изученные в данной диссертационной работе (табл. 1), были синтезированы методом полимераналогичных превращений в лаборатории органических материалов Института органического синтеза УрО РАН под руководством к.х.н. Пестова А.В. при участии автора данной работы. Там же проведена идентификация сорбентов методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Таблица 1 – Объекты исследования

Номер сорбента	Название сорбента	Матрица	Функциональная группа
1	Аминополистирол	Полистирол	-NH ₂
2	Карбоксиэтиламинополистирол	Полистирол	-N(CH ₂ CH ₂ COOH) ₂
3	Карбоксиэтиламинометилполистирол	Сополимер стирола и дивинилбензола	-CH ₂ -N(CH ₂ CH ₂ COOH) ₂
4	Карбоксиэтилполиаллиламин	Полиаллиламин	-CH ₂ -N(CH ₂ CH ₂ COOH) ₂

Растворы ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) с концентрацией 0.1 моль/дм³ готовили растворением навесок соответствующих сульфатов в ди-

стиллированной воде. Необходимые значения pH растворов создавали аммиачно – ацетатными или аммиачными буферными растворами и контролировали с помощью иономера ЭВ-74 или И-130, оснащенного стеклянным (ЭСЛ-43-07) и насыщенным хлоридсеребряным (ЭВЛ-1М3.1) электродами. Константы ионизации (pK_a) функциональных групп сорбентов определяли методом потенциометрического титрования одной навески для сорбентов **1** и **2**, отдельных навесок для сорбентов **3** и **4** бескарбонатным раствором гидроксида калия с концентрацией 0.01 моль/дм³ и ионной силой раствора $\mu=0.1$ моль/дм³ (KCl).

Концентрацию функциональных групп ($CO_{E_{H^+}}$) сорбентов определяли методом обратного потенциометрического титрования. Сорбцию ионов переходных металлов из растворов исследовали в статических условиях методом ограниченного объема (обмена) при периодическом или постоянном перемешивании. Концентрацию ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) в фазе сорбента устанавливали по разности концентраций определяемых ионов в растворе над сорбентом до и после сорбции спектрофотометрическим методом с реагентом 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР), методами атомно – абсорбционной спектроскопии и атомно – эмиссионной спектроскопии с индуктивно – связанной плазмой на спектрометрах SOLAAR M6 и iCAP 6500 соответственно.

ИК-спектры сорбентов были получены на ИК - Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне частот от 600 до 50 см⁻¹ и от 4000 до 400 см⁻¹. С,Н,N-анализ проведен на автоматическом анализаторе фирмы «Perkin Elmer» (ИОС УрО РАН). Термическую устойчивость сорбентов изучали на термоанализаторе TG STA 409 PC Luxx (Netzsch) в атмосфере аргона. Анализ отходящих газов проводили на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403C Aeolos (Netzsch) (ЦКП ИЕН ФГАОУ УрФУ). Оценку параметров пористой структуры материалов проводили методом низкотемпературной адсорбции-десорбции паров азота при температуре - 195.85 °С на автоматическом газоадсорбционном анализаторе Tristar II 3020 (ЦКП ИЕН ФГАОУ УрФУ).

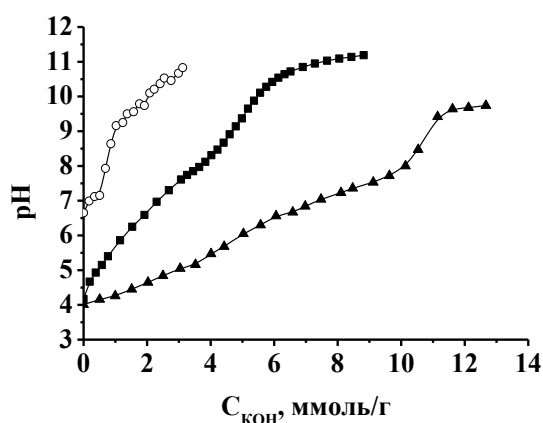


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования сорбентов 2-4: ■ – сорбент 2; ○ – сорбент 3; ▲ – сорбент 4.
 $C_{кон}=0.011$ моль/л, $\mu=0.1$ моль/л KCl.

В третьей главе представлены результаты исследования кислотно - основных свойств сорбентов **2-4**, которые являются полиамфолитами (рис. 1), что сказывается на форме кривых титрования, которые выглядят полого. Для сорбентов **2** и **3** на кривых титрования водных суспензий наблюдается один скачок pH вблизи точки эквивалентности, для сорбента **4** - два скачка pH (рис. 1), которые достаточно хорошо проявляются на дифференциальных кривых. Наличие метиленового мостика между аминогруппой и бензольным кольцом у сор-

бента **3** и алифатическая природа сорбента **4** приводят к повышению основности атома азота, в результате чего скачок рН вблизи точки эквивалентности для сорбента **2** достаточно хорошо проявляется только на дифференциальной форме кривой титрования, а для сорбентов **3** и **4** он составляет около 2 единиц рН и виден на интегральных кривых титрования (рис. 1). Расчет констант диссоциации функциональных групп (pK_{a1} , pK_{a2}) исследуемых сорбентов по результатам потенциометрического титрования был проведен с использованием модифицированного уравнения Гендерсона – Гессельбаха (уравнение 1), которое имеет практическое значение в интервале степеней ионизации α от 0.20 до 0.80:

$$pH = pK_a \pm n \log(\alpha / (1 - \alpha)) \quad (1)$$

По экспериментальным значениям рН равновесного раствора и рассчитанным соответствующих им значениям α построили графики зависимости $pH=f(\lg(\alpha/(1-\alpha)))$, из которых определили pK_a для $\alpha=0.5$ и n в модифицированном уравнении Гендерсона – Гессельбаха для полиэлектролитов (табл. 2). Зависимости $pK_a=f(\alpha)$, которые более точно описывают кислотно-основные свойства ионитов, чем индивидуальные константы ионизации, соответствующие той или иной степени нейтрализации и характеризующие только данное состояние системы, для исследуемых сорбентов **1** - **4** имеют слабовыраженный S - образный вид. Однако в интервале α от 0.2 до 0.9 с ростом степени ионизации константы изменяются незначительно, что позволило найти их средние значения, которые хорошо согласуются с константами, полученными графическим путем при $\alpha=0.5$ (табл. 2). Введение иминодипропионовой группы в различные полимерные матрицы (линейный полистирол, сополимер стирола и дивинилбензола, полиаллиламин) привело к усилению кислотных свойств сорбентов **2**, **3** и **4** по сравнению с мономерной иминодипропионовой кислотой.

Таблица 2 - Константы ионизации сорбентов и мономерных структурных аналогов

Сорбент или мономер	pK_a (pK_b) расчётное			pK_a при $\alpha=0.5$		Ссылка
	pK_{a1}	pK_{a2}	n	pK_{a1}	pK_{a2}	
Сорбент 1	-	6.91±0.23	0.99	-	6.91	Наст. раб.
Сорбент 2	-	6.64±0.03	2.07	-	6.65	Наст. раб.
Сорбент 3	-	7.37±0.11	0.90	-	7.43	Наст. раб.
Сорбент 4	4.65±0.06	7.06±0.04	0.66/1.25	4.65	7.06	Наст. раб.
Иминодипропионовая кислота	4.11	9.61	-	-	-	[2]
Анилиндипропионовая кислота	3.89±0.02	6.41±0.07	-	-	-	[1]
Анилин	-	9.38	-	-	-	[2]
АНКБ-50	4.8±0.1	9.2±0.2	1.4/2.8	-	-	[3]
АНКБ-10	5.8±0.1	8.6±0.2	3.5/1.9	-	-	[3]
Wofatit MC 50	4.2±0.1	9.7±0.2	1.0/1.4	-	-	[3]

По сравнению с анилиндипропионовой кислотой, мономерным структурным аналогом сорбента **2**, кислотные свойства сорбентов стали слабее. Данных по константам ионизации бензилиминодипропионовой кислоты, мономерным аналогом сорбента **3**, в литературе нами не обнаружено. Сорбенты **2** - **4** являются более сильными полиэлектролитами по сравнению с известными сорбентами с иминодиацетатными функциональными группами (табл. 2). Основные свойства сорбента **1** по сравнению с анилином усилились. Полученное нами значение pK_b для сорбента **1** совпадает со значениями pK_b для слабоосновных анионитов с активными группами $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$ и $\equiv\text{N}$, которые изменяются в интервале от 6.0 до 9.0. В работе [4] авторами также были определены константы ионизации функциональных групп карбоксиэтилированного аминополистирола (CE-PAS) по уравнению Гендерсона – Гессельбаха и параметр n , которые составили $pK_a=7.48\pm 0.02$ и $n=2.50\pm 0.06$. Значения pK_a и n для CE-PAS сопоставимы с полученными нами значениями соответствующих величин для исследуемых в данной работе сорбентов. Величина параметра n исследуемых сорбентов возрастает от 0.66 до 2.20 и сопоставима с приведенными в литературе значениями n от 0.3 до 4 для ионитов различных типов (табл. 2). Наибольшие значения n получены для сорбента **2**, синтезированного на основе линейного полистирола, наименьшие – для сорбентов **3** и **4**, синтезированных на основе сшитых полимерных матриц. Точное толкование природы параметра n в уравнении Гендерсона – Гессельбаха отсутствует.

На ИК-спектрах сорбента **2** (рис. 2) при низких значениях $\text{pH}=1.0$ в области $1710 - 1723 \text{ см}^{-1}$ видны характеристические полосы поглощения валентных колебаний недиссоциированных карбоксильных групп $-\text{COOH}$, которые при повышении pH ($\text{pH}=4.0, 7.0$ и 12.0) исчезают и появляются характеристические полосы карбоксил – иона в области $1605 - 1550 \text{ см}^{-1}$ (асимметричные колебания) и $1400 - 1300 \text{ см}^{-1}$ (симметричные колебания). ИК-спектры сорбентов в области $3500 - 2000 \text{ см}^{-1}$

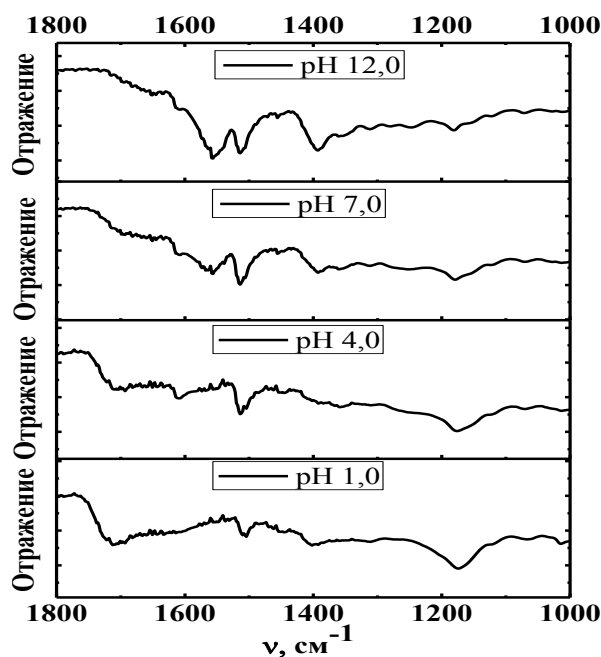


Рис. 2 ИК-спектры сорбента **2** при разных значениях pH

сложно поддаются идентификации из-за наложения полос валентных колебаний групп $-\text{OH}$, $-\text{CH}$ и $-\text{NH}$. Сопоставляя данные ИК-спектроскопии с результатами исследования кислотно – основных свойств сорбентов **1-4**, а также литературными данными по изучению сорбентов с иминодиацетатными функциональными группами на основе сополимера стирола и дивинилбензола и мономерных реагентов класса ариламинопропионовых кислот, можно предложить следующие схемы диссоциации закрепленных на ионите иминодипропионатных и аминогрупп:

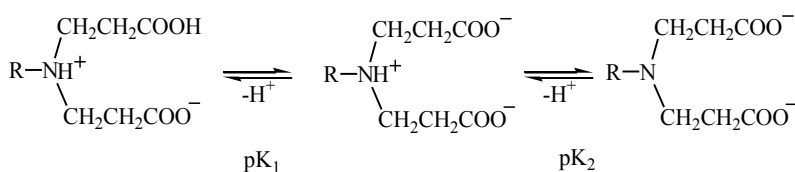


Схема ионизации сорбентов **2-4** с иминодипропионатными функциональными группами.

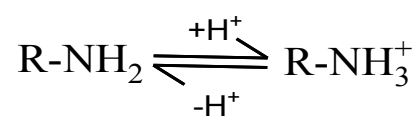
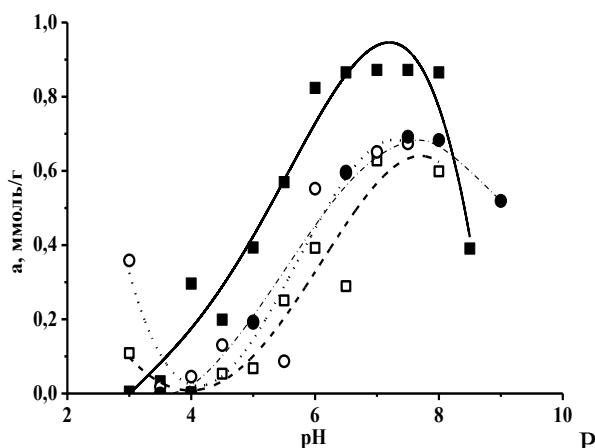


Схема ионизации сорбента **1** с аминогруппой

Высокая основность атома азота увеличивает прочность связи протона с атомом азота, что обуславливает бетаиновое строение поликомплексонов. Вторая константа ионизации pK_{a2} относится к ионизации бетаинового протона аминогруппы. В водной среде одна из карбоксильных групп исследуемых сорбентов депротонирована и, исходя из представленных схем, можно предположить, что и на кривой титрования можно было бы ожидать два отдельных скачка pH. Однако на кривых титрования сорбентов **2** и **3** наблюдается один скачок pH, который относится к ионизации бетаинового протона аминогруппы (рис. 1). Начальный участок первого скачка, относящийся к ионизации карбоксильных групп, не виден. Это может указывать на то, что разность pK_a карбоксильной группы и бетаинового протона аминогруппы не превышает 2. Два скачка на кривой титрования сорбента **4** (рис. 2) можно отнести к ионизации протона карбоксильной группы и бетаинового протона аминогруппы.

В четвертой главе представлены результаты исследования равновесия сорбции ионов переходных металлов на сорбентах **1 – 4** в зависимости от pH раствора, концентрации ионов переходных металлов. В водных растворах максимум сорбции ионов меди(II) на сорбентах **2, 3** и **4** наблюдается в интервале pH 3.5 – 5.0.



ис. 3 Зависимость концентрации ионов переходных металлов в фазе сорбента **2** от pH раствора. Аммиачно-ацетатные буферные растворы: ■ - Cu(II); □ - Co(II); ● - Ni(II); ○ - Zn(II). $C_{\text{Me(II)}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

При pH более 5.5 наблюдается образование осадка гидроксида меди(II), для предотвращения выпадения которого и создания необходимого значения pH растворов использовали аммиачно – ацетатные буферные растворы (рис. 3). В результате максимальная сорбируемость ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) на сорбентах **2-4** наблюдается в интервале pH 6.0 – 8.0. При этом степень извлечения ионов меди(II) сорбентами **2** и **4** составляет порядка 90 – 95% от введенного количества, сорбентами **3а** и **3б** - 60% и 27% соответственно. Степень извлечения

ионов никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) сорбентами **2** и **4** составляет от 50% до 78%. На сорбенте **3** заметной сорбции ионов никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) не наблюдается. Сорбируемость ионов переходных металлов на сорбенте **1** не зависит от pH раствора и составляет 95% от введенного количества.

Для сорбентов 1-4 значения коэффициентов распределения ионов никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) сопоставимы друг с другом во всем интервале pH и на 1 – 3

Таблица 3 - Коэффициенты распределения D_{Me}

Сорбент	pH	$D_{Me}, \text{см}^3/\text{г}$			
		Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)
Сорбент 1	6.0	$1.1 \cdot 10^5$	$6.6 \cdot 10^4$	$6.6 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^5$
	7.0	$1.2 \cdot 10^5$	$5.2 \cdot 10^4$	$5.2 \cdot 10^4$	$5.4 \cdot 10^4$
	8.0	$7.6 \cdot 10^4$	$7.8 \cdot 10^4$	$7.8 \cdot 10^4$	$1.0 \cdot 10^5$
Сорбент 2	6.0	$2.8 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^3$	$1.1 \cdot 10^3$	$3.1 \cdot 10^3$
	7.0	$1.3 \cdot 10^6$	$4.3 \cdot 10^3$	$3.0 \cdot 10^3$	$5.4 \cdot 10^3$
	8.0	$1.8 \cdot 10^5$	$4.1 \cdot 10^2$	$2.7 \cdot 10^3$	-
Сорбент 3	6.0	$2.6 \cdot 10^3$	-	-	-
	7.0	$1.7 \cdot 10^3$	-	-	-
	8.0	$1.2 \cdot 10^3$	-	-	-
Сорбент 4	6.0	$6.3 \cdot 10^3$	$1.9 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^3$
	7.0	$1.4 \cdot 10^4$	$3.0 \cdot 10^3$	$2.0 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^3$
	8.0	$7.6 \cdot 10^3$	$2.3 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^3$

порядка ниже коэффициентов распределения ионов меди(II) (табл. 3). Максимальных значений коэффициенты распределения достигают для ионов меди(II) в интервале pH 6.0 – 8.0, т.е. в этом интервале pH сорбенты 2, 3 и 4 в большей степени проявляют селективность по отношению к ионам меди(II), чем по отношению к ионам никеля(II), кобальта(II) и цинка(II). Полученные нами

значения коэффициентов распределения выше приводимых в литературе для сорбента пол-ДЭТАТА с функциональными группами диэтилентриаминотетрауксусной кислоты и сопоставимы со значениями коэффициентов распределения для широко известных сорбентов с функциональными группами иминодиуксусной кислоты (табл. 4).

Таблица 4 - Коэффициенты распределения D_{Me} некоторых ионов переходных металлов [5]

№ п/п	Сорбент	pH	$D_{Me}, \text{см}^3/\text{г}$			
			Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)
2	Chelex 100	4.0-7.5	$1.7 \cdot 10^5$	$2.9 \cdot 10^4$	-	208
3	Dowex A-1	5.0	$\sim 10^5$	$\sim 10^5$	$\sim 10^3$	$\sim 10^3$
4	Пол-ДЭТАТА ($C_{Me}=7.8 \cdot 10^{-8}$ моль/л)	5.0	$\sim 10^6$	$\sim 10^6$	$\sim 10^5$	$\sim 10^5$

Коэффициенты селективности максимальных значений, равных 244 и 209, достигают у сорбента 2 в интервале pH 6.5 – 7.5 по отношению к ионам меди(II). Полученные нами коэффициенты селективности по отношению к ионам меди(II) для сорбента 2 почти в 2 раза выше соответствующего значения для известного сорбента с иминодиацетатными функциональными группами Dowex A-1, равного $\beta_{Cu/Zn}=126$ [5].

Поскольку для сорбента 2 в интервале pH 6.50 - 7.50 коэффициенты селективности значительно больше 30, то при определенных условиях на данном сорбенте можно проводить количественное отделение ионов меди(II) от ионов кобальта(II), никеля(II) и цинка(II). Селективность поликомплексонов отражает различие в устойчивости комплексов, образующихся в фазе сорбента. Наличие метиленового мостика у сорбента 3 способствует повышению основности атома азота, а, следова-

тельно, и устойчивости комплексов хелатообразующих групп с ионами переходных металлов. Однако устойчивость комплексов с ионами меди(II) возрастает в большей степени, чем с ионами никеля(II), кобальта(II) и цинка(II). Ряд в порядке убывания селективности сорбентов по отношению к ионам меди(II) выглядит следующим образом: сорбент 3 > сорбент 2 > сорбент 4 > сорбент 1.

В результате изучения распределения ионов переходных металлов между сорбентом (твердая фаза) и раствором (жидкая фаза) в состоянии равновесия было

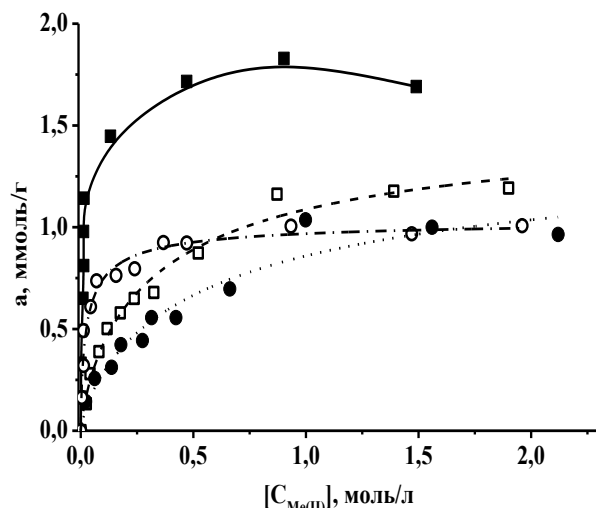


Рис. 4 Изотермы сорбции ионов переходных металлов на сорбенте 2: ■ – Cu(II); □ – Ni(II); ● – Co(II); ○ – Zn(II). pH 6.5–7.0

установлено, что на начальных участках изотермы сорбции (участок Генри) величина сорбируемости практически пропорциональна концентрации ионов переходных металлов в растворе (рис. 4). При высоких концентрациях ионов изотермы достигают максимума и выходят на насыщение. Для сорбентов 2 и 4 изотерма сорбции ионов меди(II) расположена выше, чем для ионов никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) (рис. 4). Следовательно, сродство указанных сорбентов к ионам меди(II) выше, чем к остальным ионам переходных металлов. Для количественного описания

равновесия сорбции были использованы известные модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Ленгмюра – Фрейндлиха, Редлиха – Петерсона [6]. Для выбора наиболее подходящей модели была применена процедура минимизации (программа Origin 8.5). По результатам сравнения коэффициентов корреляции установлено, что сорбция ионов переходных металлов на исследуемых сорбентах описывается наилучшим образом эмпирическими уравнениями Ленгмюра – Фрейндлиха, Редлиха – Петерсона и Тота. Это указывает на то, что поверхность исследуемых сорбентов химически неоднородна, т. е. присутствуют активные сорбционные центры с разной энергией, механизм сорбции – гибридный. На химическую неоднородность поверхности сорбентов указывают значения константы β в уравнении Редлиха – Петерсона для сорбентов 3 ($\beta=0.7-0.8$) и 4 ($\beta=1.13-1.49$), которые значительно отличаются от 1.0. Значения константы $\beta=0.921-0.956$ в уравнении Редлиха – Петерсона для сорбента 2, достаточно близкие к 1.0, указывают на то, что сорбция ионов переходных металлов на этом сорбенте преимущественно протекает по механизму Ленгмюра, т. е. на поверхности полиамфолита образуется мономолекулярный сорбционный слой, все активные центры в основном обладают равной энергией и энтальпией сорбции, а сорбент имеет конечную емкость для сорбата. Однако некоторая неоднородность поверхности присутствует и связана она с наличием в матрице сорбента после синтеза невосстановленных нитро- и незамещенных аминогрупп. Количественной мерой сродства сорбированного иона к поверхности сорбента служит величина K_F ,

которая входит в уравнение Фрейндлиха. Высокие значения величины K_F для ионов меди(II) по сравнению со значениями K_F для ионов никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) указывают на большее сродство ионов меди(II) к поверхности сорбентов **2** и **4**. В результате для сорбента **2** ряд сродства выглядит следующим образом ($Me(II)/K_F$): $Cu(II)/1.819 > Ni(II)/1.046 > Zn(II)/0.985 > Co(II)/0.819$. Ряд сродства для сорбента **4** имеет следующий вид: $Cu(II)/1.427 > Zn(II)/0.532 > Ni(II)/0.441 > Co(II)/0.363$.

Поликомплексоны, содержащие функциональные группы аминополикарбо-

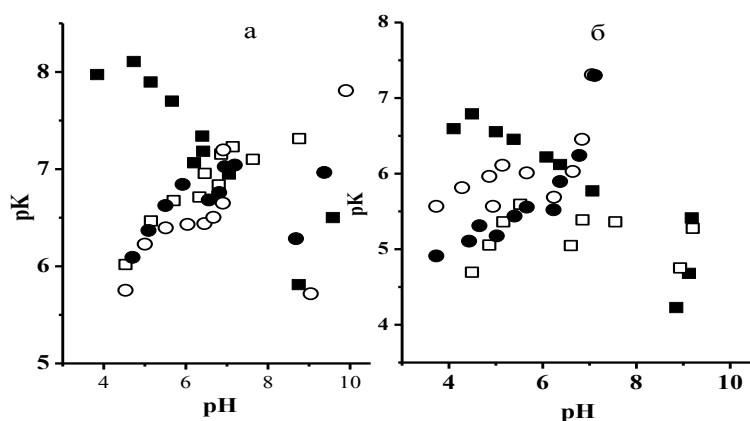


Рис. 5 Зависимость $\lg K_{уст}$ поверхностных комплексов ионов переходных металлов с функциональными группами сорбентов **2** (а) и **4** (б) от pH водного раствора ($\mu=0.8$): ■ - Cu(II); □ - Ni(II); ● - Co(II); ○ - Zn(II).

новых кислот, как правило, с ионами металлов образуют комплексы состава 1:1. Рассчитанные по данным потенциометрического титрования условные константы устойчивости ионов переходных металлов с функциональными группами сорбентов **2** и **4** зависят от pH раствора (рис. 5). Высокие значения констант устойчивости комплексов ионов меди(II) с функци-

ональными группами исследуемых сорбентов по сравнению с аналогичными значениями для ионов никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) в интервале pH 3.0 – 5.0 способствуют тому, что в этой области pH наблюдается преимущественное извлечение ионов меди(II). В области pH 6.0 – 8.0 значения констант устойчивости ионов переходных металлов становятся соизмеримы, в результате чего при pH 6.0 – 8.0 наблюдается заметная сорбция ионов никеля(II), кобальта(II) и цинка(II). Сорбент **2**, по сравнению с сорбентом **4**, со всеми металлами образует более устойчивые комплексы. Ароматическая природа сорбента **2** и алифатическая – сорбента **4** сказываются на основности атома азота в функциональной группе иминодипропионовой кислоты, а, значит, на устойчивости образующихся комплексов. На мономерных структурных аналогах эта зависимость хорошо просматривается. Однако для сорбентов наблюдается обратное соотношение констант, так как сорбент **4**, как более сильное основание, лучше протонируется, и ион водорода оказывает существенное конкурентное влияние на сорбцию ионов металлов. На значительное влияние полимерной матрицы на свойства функциональных групп сорбента указывает то, что константа ионизации бетаинового протона аминогруппы для сорбентов **2** и **4** имеет одинаковое значение (табл. 1).

В ИК-спектрах сорбентов **2** и **4** после сорбции ионов меди(II) исчезают полосы поглощения 1702 см^{-1} валентных колебаний неионизированной карбоксильной группы $-COOH$, и появляются новые, обусловленные асимметричными (1390 см^{-1}) и симметричными (1531 см^{-1}) колебаниями ионизированных карбоксильных групп $-$

COO⁻ (рис. 6). Это может свидетельствовать об образовании в фазе сорбента двух типов комплексов с разной степенью ионности связи Cu-O.

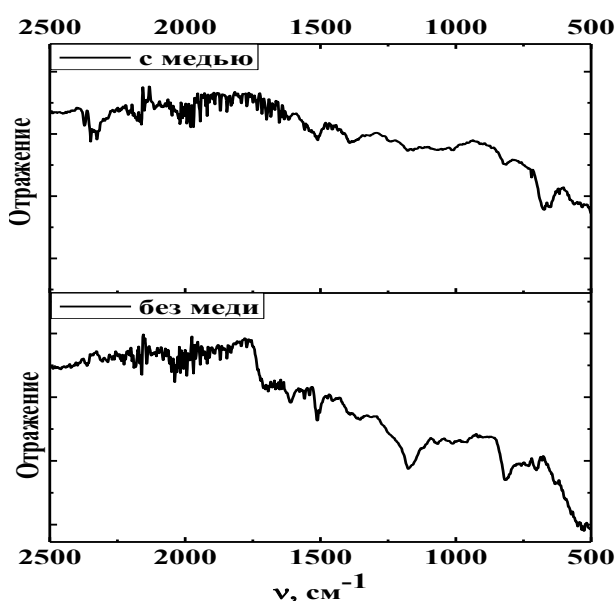


Рис. 6 ИК-спектры сорбента **2** до сорбции и после сорбции ионов меди(II) при pH 7.0: 1 – без меди; 2 – с медью

452 см⁻¹ свидетельствует о более сильном комплексообразовании по сравнению с сорбентами **2** и **4**.

Пятая глава посвящена изучению кинетики сорбции ионов меди(II) на новых хелатообразующих аминополикарбоксильных сорбентах. В зависимости от времени концентрация ионов меди(II) в фазе сорбентов возрастает и выходит на насыщение. Время установления равновесия в системе «сорбент – раствор меди(II)» составляет для сорбента **2** от 30 минут до 3-х часов в зависимости от партии

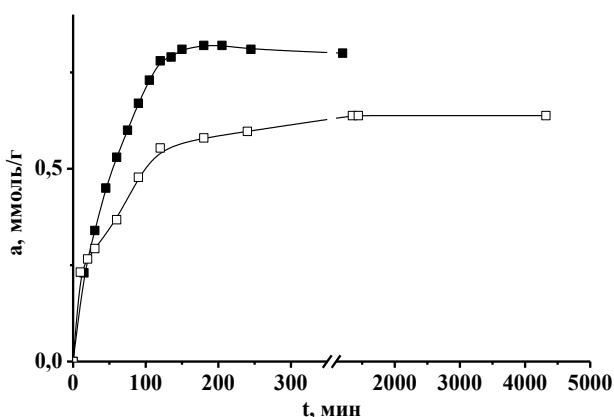


Рис. 7 Зависимость концентрации ионов меди(II) в фазе сорбента **2** от времени, $C_{Cu(II)} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, аммиачно – ацетатный буферный раствор, pH 6.5 – 7.0:

■ – сорбент **2**, □ – сорбент **4**

сорбента, для сорбента **4** – не менее 24 часов (рис. 7). Для достижения равновесия в системе «сорбент **3** – раствор меди(II)» необходимо не менее 90, но и не более 120 минут, т. к. при контакте фаз более 3-х часов концентрация ионов меди(II) в фазе сорбента начинает уменьшаться, что указывает на многостадийный характер сорбции. Ионы меди(II) могут сначала присоединяться по, так называемой, «подвесной модели», когда ионы металла прикрепляются к одной функциональной группе сорбента. В последующем может реализоваться «модель моста», в которой ион металла уже связывается с двумя функциональными группами от одной молекулярной цепи или от разных. При этом общее количество удерживаемого сорбентом иона металла уменьшается. Длительное вре-

Уменьшение интенсивности полосы поглощения в интервале длин волн 1165 - 1170 см⁻¹ в спектрах обоих сорбентов может быть связано с появлением связи N-Cu. В интервале длин волн 650 – 1020 см⁻¹ изменение соотношения интенсивности полос поглощения может быть обусловлено конформационными изменениями полимерной цепи за счёт образования комплексов ионов меди(II) с функциональными группами сорбентов. В ИК-спектрах сорбента **3** заметный сдвиг полосы поглощения карбонильной группы от 1721 к 1706 см⁻¹ и появление полосы поглощения связи N-Cu при

сорбента, для сорбента **4** – не менее 24 часов (рис. 7). Для достижения равновесия в системе «сорбент **3** – раствор меди(II)» необходимо не менее 90, но и не более 120 минут, т. к. при контакте фаз более 3-х часов концентрация ионов меди(II) в фазе сорбента начинает уменьшаться, что указывает на многостадийный характер сорбции. Ионы меди(II) могут сначала присоединяться по, так называемой, «подвесной модели», когда ионы металла прикрепляются к одной функциональной группе сорбента. В последующем может реализоваться «модель моста», в которой ион металла уже связывается с двумя функциональными группами от одной молекулярной цепи или от разных. При этом общее количество удерживаемого сорбентом иона металла уменьшается. Длительное вре-

мья установления сорбционного равновесия характерно для большинства известных полиамфолитов типа Chelex 100 и объясняется введением сшивающего агента, например ДВБ (сорбент 3) или эпихлоргидрина (сорбент 4) в полимерную матрицу, или образованием дополнительных сшивок между макромолекулами в процессе синтеза (сорбент 2), и как следствие, меньшей доступностью

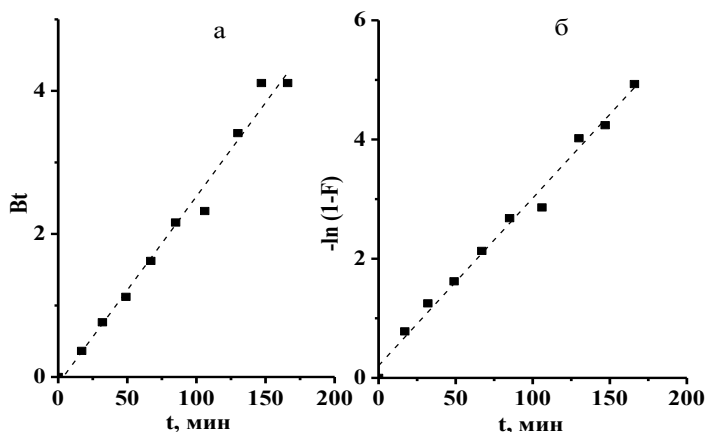


Рис. 8 Зависимости Bt от времени t (а) и $-\ln(1-F)$ от времени t (б) на сорбенте 2.
 $C_{Cu(II)} = 5.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, аммиачно – ацетатный буферный раствор, pH 7.0

меди(II) сорбентами 2-4. В этом случае на скорость сорбции в одинаковой степени влияют как скорость внешней, так и скорость внутренней диффузии.

Поскольку процесс сорбции сопровождается реакцией комплексообразования ионов меди(II) с функциональными группами сорбентов, для оценки влияния химической реакции (хемосорбции) на скорость сорбционного процесса использовали кинетические модели псевдопервого, псевдовторого порядков, модифицированное уравнение второго порядка и уравнение Еловича, для решения которых бы-

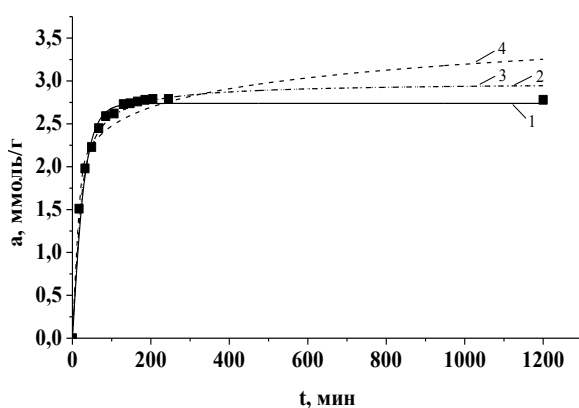


Рис. 9 Корреляция рассчитанных значений зависимости концентрации ионов $Cu(II)$ от времени t для сорбента 2 с экспериментальными точками: 1 – псевдопервый порядок; 2 – псевдовторой порядок; 3 – модифицированное уравнение второго порядка; 4 – уравнение Еловича

функциональных групп. Для определения лимитирующей стадии сорбционного процесса (диффузия в пленке (внешняя), диффузия в зерне (гелевая) или химическая реакция) между сорбируемым ионом и функциональной группой, полученные зависимости были обработаны по методу Бойда [6] (рис. 8). Прямолинейный характер зависимостей $Bt=f(t)$ и $-\ln(1-F)=f(t)$ свидетельствует о смешаннодиффузионном характере сорбции ионов

использована процедура минимизации (программа Origin 8.6). Высокие значения коэффициентов корреляции R^2 ($R^2 > 0.98$) указывают на существенное влияние химической реакции (комплексообразования) на скорость сорбции ионов меди(II) исследуемыми сорбентами. При этом экспериментальные значения концентрации ионов меди(II) в фазе сорбентов 2-4 в зависимости от времени на начальных участках кривых наилучшим образом совпадают со значениями, рассчитанными по уравнениям псевдовторого, псевдопервого порядка и модифицированному уравнению второго порядка (рис. 9).

Проведено изучение влияния ионов никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) на кинетику сорбции ионов меди(II) из растворов при их совместном присутствии. В отличие от сорбента 4, при групповом извлечении ионов переходных металлов время установления равновесия на сорбенте 2 для ионов меди(II) из растворов, содержащих все ионы переходных металлов в эквивалентных количествах, значительно увеличилось по сравнению с ее индивидуальными растворами и стало со-

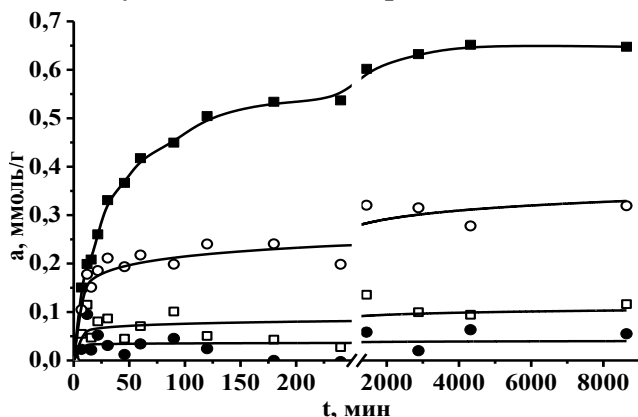


Рис. 10 Зависимость концентрации ионов переходных металлов при их совместном присутствии в растворе от времени t на сорбенте 2. $pH=6.80$: ■ – Cu(II); □ – Ni(II); ● – Co(II); ○ – Zn(II), $C_{Me(II)}=2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

ставлять порядка 48 часов (рис. 10). Это может быть связано с более высокой степенью извлечения сорбентом 2 ионов меди(II) (85%) и цинка(II) (37%) по сравнению со степенью извлечения этих же ионов сорбентом 4 (35% Cu(II) и 25% Zn(II)). Время установления сорбционного равновесия на сорбентах 2 и 4 никеля(II) и кобальта(II) составляет порядка 3 часов. При этом степень извлечения ионов никеля(II) составляет 10-15%, кобальта – 5-7%. В результате ряд селективности для обоих сорбентов в порядке уменьшения степени извлечения будет следующий: Cu(II)>Zn(II)>Ni(II)>Co(II), который соответствует изменению значений констант устойчивости ($lgK_{уст}$) поверхностных комплексов ионов меди(II), никеля(II) кобальта(II) и цинка(II) с функциональными группами для обоих сорбентов при pH 6.5 (рис. 5). В условиях сорбции из многоэлементных растворов сорбент 2 по степени извлечения более селективен по отношению к ионам меди(II), чем сорбент 4. В отличие от индивидуальных растворов, для многокомпонентных растворов зависимости Bt и $-\ln(1-F)$ от времени для сорбентов 2 и 4 имеют мультилинейный характер (рис. 11), что указывает на ступенчатый

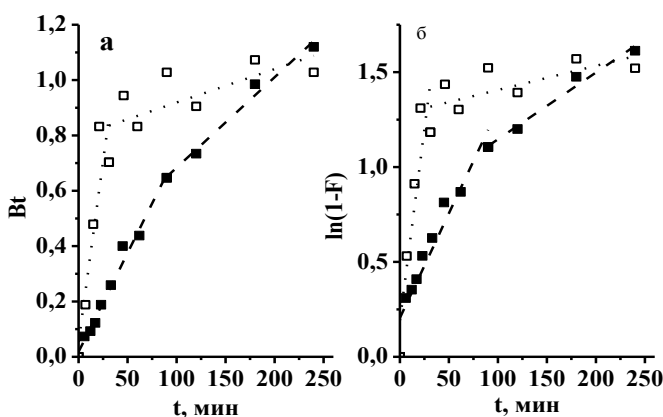


Рис. 11 Зависимости Bt от времени t (а) и $-\ln(1-F)$ от времени t (б) на сорбенте 2. $pH=6.80$: ■ – медь(II); □ – цинк(II), $C_{Me(II)}=2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

характер сорбции ионов меди(II) и цинка(II) и может быть связан с изменением скорости диффузии сорбируемых ионов и механизма их сорбции с течением времени. Прямолинейный характер зависимостей Bt и $-\ln(1-F)$ от времени на начальных участках указывает на смешаннодиффузионный характер сорбции на сорбентах 2 и 4 ионов меди(II) и цинка(II) из растворов, содержащих ионы всех переходных металлов, так же как и

при извлечении ионов меди(II) из ее индивидуальных растворов. Как и для инди-

видуальных растворов, высокие значения коэффициентов корреляции R^2 ($R^2 > 0.98$) указывают на существенное влияние химической реакции (комплексобразования) на скорость сорбции ионов меди(II) и цинка(II) сорбентами **2** и **4** из растворов, содержащих все ионы переходных металлов, которое хорошо описывается модифицированным уравнением второго порядка и псевдвторого порядка.

В шестой главе отражены физико – химические предпосылки практического использования иминодипропионатных сорбентов. Полученные нами статические обменные емкости (COE_{H^+}) для сорбентов **2** и **4** имеют более высокие значения COE_{H^+} , чем сорбенты типа Chelex 100 [2] и сорбент **3**, которые синтезированы на основе сшитой полимерной матрицы - сополимера стирола и дивинилбензола (ДВБ) (табл. 5).

Таблица 5 - Статическая обменная емкость по ионам переходных металлов $COE_{Me(II)}$

Сорбент	COE_{H^+} ммоль/г	pH	$COE_{Me(II)}$, ммоль/г			
			Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)
Сорбент 2	5.1 – 7.56	6.5 – 7.0	1.73 - 2.60	1.36	1.22	0.96
Сорбент 3	0.87 - 1.7	6.5	0.07 - 0.08	-	-	-
Сорбент 4	11.2	6.5	3.30	1.22	0.79	1.33
Dowex A-1	3.7	-	1.40	-	-	-
Lewatit TP 207	-	5.2 – 5.9	1.35	1.53	1.75	1.28

Это обусловлено более полным превращением активных групп при синтезе сорбентов на основе линейных полимерных матриц, а также благоприятным расположением лигандных групп для сорбции ионов металлов. Фактором, значительно понижающим значение COE_{H^+} для сорбента **3**, является низкая степень функционализации по сравнению с таковой для сорбентов **2** и **4**. Значения COE_{Cl^-} для сорбента **1** составляет 3.7 – 7.7 ммоль/г и соизмеримы со значениями COE_{Cl^-} для известных слабоосновных анионитов. Значения $COE_{Me(II)}$ для сорбентов **2** и **4**, рассчитанные по данным изотерм сорбции из уравнения Ленгмюра по величине параметра α_L , превосходят аналогичные значения для известных сорбентов с иминодиацетатными группами типа Dowex A-1 (табл. 5). Сорбент **3** характеризуют невысокие значения обменной емкости по ионам меди(II) по сравнению как с исследуемыми сорбентами **2** и **4**, так и с известными сорбентами. По изменению величины сорбционной емкости сорбента по отношению к ионам переходных металлов ряды селективности имеют следующий вид: для сорбента **2** - Cu(II)>Ni(II)>Co(II)>Zn(II), для сорбента **4** - Cu(II)>Ni(II)> Zn(II)>Co(II).

Общий вид зависимостей сорбируемости ионов переходных металлов при совместном присутствии от pH водной фазы для обоих сорбентов свидетельствует о значительном взаимном влиянии ионов металлов (рис. 12). В случае совместного присутствия ионов переходных металлов в растворе в интервале pH 3.0 – 5.0 сорбент **2** извлекает только ионы меди(II).

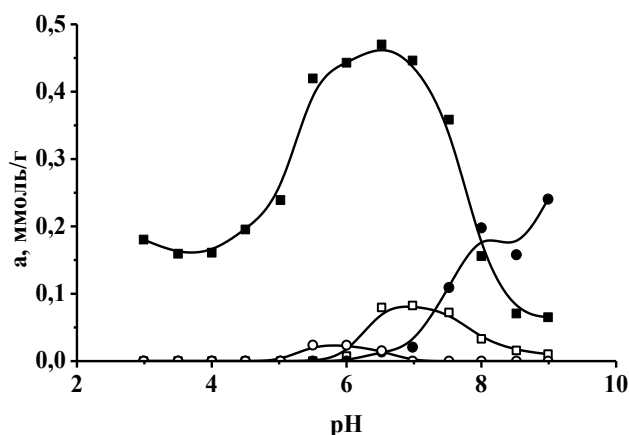


Рис. 12 Зависимость концентрации ионов переходных металлов в фазе сорбентов **2** от pH раствора в условиях групповой сорбции: ■ – Cu(II), □ – Ni(II), ● – Co(II), ○ – Zn(II).
 $C_{Me(II)} = 5.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

При этом заметной сорбции ионов никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) не происходит. При совместном присутствии в растворе ионов переходных металлов произошло смещение максимума сорбции у цинка(II) в более кислую область (pH 5.5 – 6.0), а у кобальта(II) в более щелочную область (pH 8.0–9.0). Для сорбента **4** положение максимума сорбции ионов переходных металлов по сравнению с индивидуальными растворами не изменяется, а область максимальной сорбции несколько сужается. При этом значения коэф-

фициентов распределения остаются достаточно высокими только для ионов меди(II) для обоих сорбентов (табл. 6).

Таблица 6 - Коэффициенты распределения (D , см³/г) сорбентов при конкурентной сорбции

pH	Сорбент 2				Сорбент 4			
	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)
5.00	$5.8 \cdot 10^2$	0	0	0	$2.0 \cdot 10^2$	80	36	86
5.50	$1.3 \cdot 10^3$	0	0	52	$2.8 \cdot 10^2$	$1.0 \cdot 10^2$	53	$1.3 \cdot 10^2$
6.00	$1.5 \cdot 10^3$	13	0	52	$2.0 \cdot 10^2$	97	8	69
6.50	$1.6 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^2$	32	34	$4.5 \cdot 10^2$	$1.4 \cdot 10^2$	45	$1.6 \cdot 10^2$
7.00	$1.5 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^2$	49	0	$9.0 \cdot 10^2$	$2.5 \cdot 10^2$	$1.7 \cdot 10^2$	$3.6 \cdot 10^2$
7.50	$1.0 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^2$	$3.0 \cdot 10^2$	0	$2.4 \cdot 10^2$	$1.6 \cdot 10^2$	90	75

Коэффициенты селективности в условиях конкурентной сорбции максимальных значений, равных $\beta_{Cu/Zn} = 28 - 44$, достигают только у сорбента **2** по отношению к ионам меди(II). Незначительная сорбция ионов никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) на сорбенте **2** наблюдается в узком интервале pH 6.5 – 6.5. Значения коэффициентов селективности для сорбента **4** по отношению к ионам меди(II) немного выше коэффициентов селективности ионов никеля(II) и кобальта(II) и изменяются в диапазоне $\beta_{Cu/Zn} = 2 - 3$. В литературе отсутствуют данные по коэффициентам распределения и селективности для растворов, содержащих несколько ионов переходных металлов.

Сравнительное изучение сорбции ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) из индивидуальных растворов и при совместном присутствии выявило существенное взаимное влияние этих ионов на физико-химические параметры сорбции на сорбентах **2** и **4** (табл. 7).

Таблица 7 - Последовательности изменения физико-химических параметров сорбции

№ п/п	Контролируемый параметр	Сорбент 2	Сорбент 4
1	$D_{Me(II)}$ (индивидуальные растворы)	$Cu(II) > Zn(II) > Ni(II) > Co(II)$	$Cu(II) > Ni(II) > Co(II) > Zn(II)$
	$D_{Me(II)}$ (конкурентная сорбция)	$Cu(II) > Ni(II) > Co(II) \approx Zn(II)$	$Cu(II) > Zn(II) > Ni(II) > Co(II)$
2	$COE_{Me(II)}$	$Cu(II) > Ni(II) > Co(II) > Zn(II)$	$Cu(II) > Zn(II) > Ni(II) > Co(II)$
3	$lgK_{уст}$	$Cu(II) > Zn(II) > Ni(II) > Co(II)$	$Cu(II) > Zn(II) > Ni(II) \approx Co(II)$

Для сорбента **2** порядок изменения коэффициентов распределения при конкурентной сорбции совпадает с порядком изменения величины емкости сорбента по отдельным ионам металлов. Константы устойчивости образующихся комплексов изменяются в другой последовательности, следовательно, для сорбента **2** главным является наличие свободных реакционных центров на поверхности. При конкурентной сорбции медь, обладающая наиболее высокой константой устойчивости поверхностного комплекса, блокирует сорбцию остальных ионов в области pH 3.0-5.0. В случае сорбента **4** наблюдается одинаковая последовательность изменения коэффициентов распределения в конкурентных условиях, величин обменной емкости по отдельным ионам и констант устойчивости поверхностных комплексов. Синергетический эффект этих факторов приводит к тому, что сорбент **4** не селективен ни к одному из изученных ионов, но может быть использован для их группового извлечения. Интересен тот факт, что ионы Ni(II) и Co(II) не меняют своего относительного расположения в этих рядах, но существенно изменяется положение ионов Zn(II) и он занимает место то сразу после Cu(II), то в конце ряда.

Для оценки эксплуатационных характеристик сорбентов проводили их аттестацию по таким показателям, как степень набухания, пористость, удельная площадь поверхности, термическая устойчивость и способность к регенерации. Наибольшие коэффициенты влагоемкости $K_{вл}$, используемые как мера набухаемости, равные 0.09 и 0.12 г H₂O на 1 г сорбента, были получены для сорбента **2**, синтезированного на основе линейного полистирола. В соответствии с классификацией М.М. Дубинина по размерам пор, его можно отнести к мезопористым сорбентам с размером пор 3.3-6.7 нм и удельной площадью поверхности $S_{уд}=0.24-0.41$ м²/г. Для сорбентов **3** и **4**, синтезированных на основе сшитых полимерных матриц, коэффициенты влагоемкости равны 0.05 и 0.03 г H₂O на 1 г сорбента соответственно, которые относятся к непористым материалам с $S_{уд}=0.025-0.037$ м²/г.

Термическое разложение исследуемых сорбентов **1 - 4** протекает по двум ступеням. В интервале температур от 50 °С до 100 °С для сорбентов **2 – 4** и от 50 °С до 146.3 °С для сорбента **1** наблюдается незначительное уменьшение массы, которое можно отнести к процессам дегидратации (десольватации). Первая ступень разложения наблюдается в интервале температур от 200 до 300 °С (сорбенты **2 – 4**) и от 320 до 370 °С (сорбент **1**) и связана с процессами десольватации, частичного

разложения функциональных групп и изменением структуры макромолекул сорбентов. Вторая ступень разложения сорбентов **1-4** находится в интервале температур 400 – 500 °С и связана с процессами разложения полимерной матрицы. Сорбенты **2 – 4**, как и сорбенты типа Dowex A-1, содержащие иминодиацетатные функциональные группы, нельзя подвергать нагреванию выше 90 °С. Сорбент **1**, содержащий только аминокислотные группы, способен выдержать нагревание до 140 °С. Нагрев под действием микроволнового излучения до 50 °С значительно ускоряет сорбцию ионов переходных металлов из многокомпонентных растворов до 30 минут, не вызывая при этом термического разложения полимерной матрицы. Для регенерации сорбентов использовали хлороводородную кислоту. По результатам выбора концентрации хлороводородной кислоты, времени и количества промывок, обеспечивающих полноту десорбции ионов переходных металлов из сорбентов **2-4**, установили, что регенерацию сорбентов можно проводить в статических условиях при постоянном перемешивании в течение часа. При этом достаточно одной промывки в хлороводородной кислоте соответствующей концентрации: 1 моль/дм³ для регенерации сорбентов **2** и **3** и 2 моль/дм³ для регенерации сорбента **4**.

Синтезированные сорбенты **1, 2** и **4** являются групповыми по отношению к ионам переходных металлов: меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II). В случае сорбента **2** возможно подобрать условия (рН, время контакта фаз и температура раствора) для селективного извлечения ионов меди(II) в присутствии ионов остальных переходных металлов. Сорбент **3** извлекает только ионы меди(II). Одним из применений сорбентов является концентрирование и разделение ионов переходных металлов из водных растворов для дальнейшего их определения методами ААС и АЭС-ИСП.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведена аттестация и определены структурно-адсорбционные характеристики аминополистирола (сорбент **1**), N-(2-карбоксиэтил)аминополистирола (сорбент **2**), N-(2-карбоксиэтил)аминометилполистирола (сорбент **3**) и N-(2-карбоксиэтил)полиаллиламина (сорбент **4**): степень набухания, пористость, удельная площадь поверхности, термическая устойчивость и способность к регенерации.

2. Впервые рассчитаны константы кислотно – основной диссоциации сорбентов **1-4**. Показано влияние полимерной матрицы на кислотно – основные свойства исследуемых сорбентов по сравнению с мономерными структурными аналогами, а именно: введение иминодипропионовой группы в различные полимерные матрицы привело к усилению кислотных свойств сорбентов **2, 3** и **4** по сравнению с мономерной иминодипропионовой кислотой.

3. Определены оптимальные интервалы рН аммиачно – ацетатных буферных растворов, отвечающие максимальной сорбции ионов переходных металлов на сорбентах **1 - 4**. Рассчитаны коэффициенты распределения и селективности. Показано, что сорбенты проявляют большее сродство к ионам меди(II). Ряд сродства выглядит следующим образом: сорбент **3**>сорбент **2**>сорбент **4**>сорбент **1**.

4. Для изученных систем «сорбент – сорбат» впервые проведен анализ изотерм сорбции на соответствие теоретическим моделям. Установлено, что сорбция ионов переходных металлов на исследуемых сорбентах описывается наилучшим образом эмпирическими уравнениями Ленгмюра – Фрейндлиха, Редлиха – Петерсона и Тота, т.е. поверхность исследуемых сорбентов химически неоднородна; присутствуют активные сорбционные центры с разной энергией; механизм сорбции – гибридный. Определены энергетические параметры сорбции ионов на сорбентах **2** – **4**. Ряды сродства к поверхности сорбентов выглядят следующим образом: для сорбента **2** – $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)}$; для сорбента **4** – $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)}$.

5. В результате оценки условных констант устойчивости поверхностных комплексов, образующихся при сорбции ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) с иминодипропионатными группами сорбентов, показано, что ионы меди(II) образуют более устойчивые комплексы с функциональными группами сорбентов по сравнению с остальными ионами переходных металлов.

6. По результатам изучения кинетики сорбции ионов переходных металлов сорбентами **2** – **4** определено, что время установления равновесия в растворе «сорбент – раствор меди(II)» составляет до 3 часов для сорбента **2** и более 24 часов для сорбента **4**. Для сорбента **3** время установления равновесия составляет 90 – 120 минут. Показано, что сорбция идет в смешаннодиффузионном режиме. По известным теоретическим моделям оценено влияние химической реакции на время сорбции ионов переходных металлов исследуемыми сорбентами. Показано, что под действием микроволнового излучения сорбция ионов переходных металлов значительно ускоряется.

7. Изучена конкурентная сорбция ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) при совместном присутствии в сорбционном растворе. Установлено существенное влияние ионов меди(II) на сорбцию ионов никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) сорбентами **2** и **4**. Получены и сопоставлены ряды сродства ионов при сорбции из индивидуальных растворов и в конкурентных условиях.

8. Показана возможность использования сорбентов **2** и **4** для группового извлечения ионов переходных металлов из водопроводной воды с целью дальнейшего их количественного определения методом ААС.

Список цитированной литературы:

1. Неудачина Л.К., Осинцева Е.В., Скорик Ю.А. и др. N-арил-3-аминопропионовые кислоты – селективные реагенты для определения меди в продуктах металлургического производства // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 3. С. 271-277.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Альянс, 2007. 448 с.
3. Маторина Н.Н., Шепетюк Л.В., Карлина Л.В. и др. Кислотно – основные свойства иминодиацетатных амфотерных ионитов // Сорбция и хроматография. Сборник статей. М.: Наука, 1979. С. 122-125.
4. Skorik Y.A. Carboxyethylated polyaminosterene for selective copper removal. // Polym. Bull. 2012. V. 68. № 4. P. 1065-1078.

5. Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко и др. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М.: Наука, 2007. 320 с.
6. Liu Y., Liu Y.-J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. // Separation and Purification Technology. 2008. V. 61. № 3. P. 229–242

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов:

1. Неудачина Л. К., Ятлук Ю. Г., Баранова Н. В., Пестов А. В., Вшивков А. А., Плеханова А. Ю., Зорина М. В. Синтез и физико-химические свойства хелатных сорбентов с функциональными группами N-арил-3-аминопропионовых кислот // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2006. - № 5. - С. 800-806.
2. Неудачина Л. К., Пестов А. В., Баранова Н. В., Старцев В. А. Новые хелатные сорбенты: свойства и применение для сорбционно-спектроскопического определения ионов переходных металлов // Аналитика и контроль. - 2011. - Т. 15. № 2. - С. 238-250.
3. Неудачина Л. К., Пестов А. В., Баранова Н. В., Старцев В. А. Взаимное влияние ионов переходных металлов на физико-химические параметры их сорбции на хелатообразующих сорбентах // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2012. - Т. 12. № 5. - С. 779-788.

Другие публикации:

1. Баранова Н. В., Неудачина Л. К., Ятлук Ю. Г., Вшивков А. А. и др. Сорбционное извлечение меди(II), никеля (II) и кобальта(II) из растворов хелатными сорбентами с функциональными группами N-арил-3-аминопропионовых кислот // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии - Материалы II междунар. симп., Краснодар, 25–30 сент. 2005 г. – Краснодар: Изд-во Кубанского гос. ун-та, 2005. - С. 126.
2. Баранова Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Вшивков А.А. и др. Новые полимерные хелатные сорбенты для сорбционно - спектрофотометрического определения ионов меди(II) // Уральская конференция по спектроскопии – Тез. докл. XVII Урал. конф. по спектроскопии, Новоуральск, 12–15 сент. 2005 г. – Екатеринбург: Изд-во ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. - С. 139-140.
3. Баранова Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Пестов А.В. Карбоксиэтилированный аминополистирол: синтез, физико – химические свойства и условия сорбции ионов переходных металлов // Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии – Тез. докл. междунар. конф., Екатеринбург, 31 окт.–2 нояб., 2006 г. - Екатеринбург: Изд-во ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. - С. 7.
4. Neudachina L.K., Baranova N.V., Yatluk Yu.G., Vshivkov A.A. Influence microwave radiation on complexing sorption of transition metals ions // International Congress on Analytical Sciences «ICAS-2006» - Book of abstracts, Moscow, Russia, 25–30 June, 2006 year. – Moscow, 2006. - P. 662-663.
5. Баранова Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Осипов А.А. Концентрирование и разделение ионов переходных металлов на карбоксиэтиламинополистироле // Аналитика России - Материалы II Всеросс. конф. с междунар. участием, Краснодар, 7–12 окт., 2007 г. – Краснодар: Изд-во Кубанского гос. ун-та, 2007. - С. 186.

6. Баранова Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г. Сравнительная характеристика хелатообразующих сорбентов, содержащих функциональные группы N-арил-3-аминопропионовых кислот // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии – Тез. докл. XVIII Менделеев. съезда по общ. и прикладной химии: в 5 т., Москва, 23–28 сент., 2007 - Москва: Изд-во «Граница», 2007. – Т. 4 - С. 77.
7. Баранова Н.В., Неудачина Л.К. Исследование кислотно – основных свойств полимерных хелатных сорбентов с функциональными группами N-арил-3-аминопропионовых кислот // ЭМА-2008 - Материалы VII Всеросс. конф. по электрохимическим методам анализа с междунар. участием, Уфа, 1–6 июня, 2008 г. – Уфа: Изд-во ГУП НИИ БЖД РБ, 2008. - С. 10.
8. Неудачина Л.К., Баранова Н.В. Новые полимерные хелатные сорбенты для концентрирования группы ионов переходных металлов // Аналитика России - Материалы III Всеросс. конф. с междунар. участием, Краснодар, 27 сент.–3 окт., 2009 г. – Краснодар: Изд-во «Био-Тех», 2009. - С. 191.
9. Баранова Н.В., Неудачина Л.К., Старцев В.А. Изучение влияния кислотности среды на сорбционное концентрирование ионов переходных металлов на новых хелатных сорбентах // Современные техника и технологии – Сб. тр. XVI Междунар. научно – практ. конф. студ., асп. и молодых учен.: в 3 т., Томск, 12–16 апр., 2010 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. - Т. 2. - С. 99-101.
10. Баранова Н.В., Неудачина Л.К., Старцев В.А. Изучение равновесия сорбции ионов переходных металлов на новых хелатных сорбентах // Современные направления теоретических и прикладных исследований – Сб. науч. тр. по материалам междунар. научно – практ. конф., Одесса, 15–26 марта, 2010 г. – Одесса: Изд-во Черноморье, 2010. - Т. 32. - С. 56-64.
11. Баранова Н.В., Неудачина Л.К., Пестов А.В., Старцев В.А. Равновесие сорбции ионов переходных металлов на новых хелатных сорбентах, содержащих функциональные группы иминодипропионовой кислоты // III Международный симпозиум по сорбции и экстракции – Материалы III Междунар. симп., Владивосток, 20–24 сент., 2010 г. – Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2010. - С. 35-39.
12. Baranova N.V., Neudachina L.K., Starcev V.A. Comparison of the physical and chemical properties chelating resins containing functional groups aminopropionic of acids // Modern problems of surface chemistry and physics - Programme and Abstracts book of International symposium devoted to the 80th anniversary of Academician O.O. Chuiko, Kyiv – Ukraine, 18–21 may, 2010 year. – Kyiv: Chuiko Institute of Surface Chemistry, 2010. - P. 283-284.
13. Баранова Н.В., Неудачина Л.К., Старцев В.А. Новые хелатные сорбенты: свойства и применение для сорбционно - спектроскопического определения ионов переходных металлов // Техническая химия. От теории к практике – Сб. статей II Междунар. конф., Пермь, 17–21 мая, 2010 г. – Пермь: Изд-во Ин-та технической химии, 2010. - С. 72-76.
14. Баранова Н.В., Неудачина Л.К., Пестов А.В., Старцев В.А. Влияние ионов переходных металлов на сорбцию ионов меди на новых хелатных сорбентах с иминодипропионатными группами // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии - Материалы III Всеросс. симп., Краснодар, 2–8 окт., 2011 г. – Краснодар: Изд-во «Офис-Альянс» - С. 32.